



224
② 請

特許願

(20001) 昭和 49 年 7 月 8 日

特許局長官 清藤 英雄 殿

発明の名前

セイハシコウジン シ ノ エイブン
整髪用樹脂組成物

発明者

三重県四日市市東邦町 1 番地
ミシシユカ ギンニンカイハクケンキヨウジョウ
三菱油化株式会社技術開発研究所内
ハサカ カズ
業山和秀
(ほか 1 名)

特許出願人

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
(605) 三菱油化株式会社
代表者 黒川 久

代理人 (郵便番号 100)
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号
03-3221 大代表

4230 代理人: 清川 股 滉
(ほか 2 名)
49. 8
出願番号: 43-077381

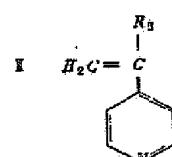
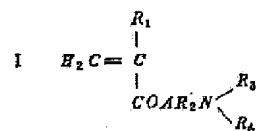
方式
書面

明細書

発明の名称 整髪用樹脂組成物

特許請求の範囲

下記の一般式 I 又は II を有する重合性ビニル単量体 20 ~ 60 重量%、下記の一般式 III を有する重合性ビニル単量体 30 ~ 70 重量%、および他の重合性ビニル単量体 0 ~ 50 重量%を親水性溶媒中で共重合させ、そしてハロゲン化鉛のアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩で変性させてなる共重合体樹脂を含む整髪用樹脂組成物。



① 特開昭 51-9732

④ 公開日 昭 51. (1976) 1. 26

② 特願昭 49-77386

② 出願日 昭 49. (1974) 7. 8

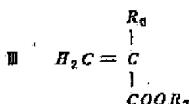
審査請求 有 (全 6 頁)

序内整理番号 7253 45

6617 44
7455 45
7455 45

⑤ 日本分類

31 C0	⑤ Int. Cl.
26(3)C162.1	A61K 7/114
26(3)C193.11	C08F220/12
26(3)C321	C08F220/34
	C08F220/60
	C08F226/06



(上記式中 R_1 , R_2 及び R_3 はそれぞれ水素原子又はメチル基、 R_4 は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基、 R_1 及び R_2 は 1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基、 R_3 は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和のアルキル基又はシクロアルキル基、 A は矽素原子又は NR 基を示す。)

発明の詳細な説明

[1] 発明の背景

本発明は優れた整髪効果を發揮する両性イオンを有する、特にエアゾール化整髪剤として用いるのに適した樹脂組成物に関する。

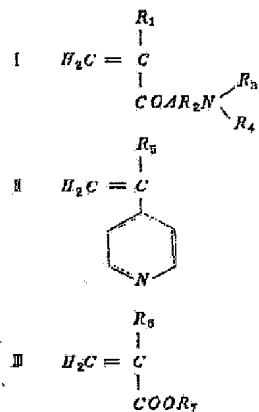
従来整髪用固定剤としてはノニオン系、アニオン系又はカチオン系の樹脂組成物が用いられている。ノニオン系樹脂としてはポリビニルメチルエーテル、ポリビニルビロドン等がある。

が、ポリビニルビロリドン系樹脂は湿度条件の影響を受けやすく、吸湿前のフィルムは硬くてフレーリング現象を起こしやすいのに対し、高温多湿時には非常に柔軟となつてプロツキング現象を起こし、毛髪が互いに固着してくし入れやブラッシングを不可能にする虞れがある。またポリビニルメチルエーテル系においては前述湿度による影響がさらに著しい。

アニオン系樹脂としては、ビニルカルボン酸などとえばアクリル酸、メタクリル酸等をイオン性基とする共重合体樹脂があり、現在の整髪用樹脂の主流となつてゐる。このアニオン系樹脂は湿度による影響を受けにくく、ノニオン系樹脂よりも良い性能を示してゐるが、アニオン性であることにより頭髪に対する親和性が弱く、整髪効果を増すためにはフィルムは硬くなければならず、従つてフレーリング現象が起こる虞れがある。またアニオン性であることにより、カチオン性物質の添加は制限され、洗髪時のリンス剤等による固化現象も懸念される。

(3)

さてなる共重合体樹脂を含むものである。



これらの式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素原子又はメチル基、 R_4 は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、 R_5 および R_6 はそれぞれ1～18個の炭素原子を有するアルキル基、 R_7 は1～18個の炭素原子を有する銀和もしくは不飽和のアルキル基又はシクロアルキル基、ならびに A は酸素原子又は NH 基を示す。)

本発明によれば、特にエテゴール化整髪剤として用いるに好適な性質を有する樹脂組成物が

特開昭51-9732(2)

カチオン系樹脂は頭髪に対する親和性は前2者よりも大であるが、ノニオン系樹脂と同様に湿度条件による影響を受けやすい。またカチオン性であることにより毒性や皮膚刺激性が懸念され、アニオン系物質の添加が制限され、洗髪時のシャンプー(アニオン系)による固化現象も問題である。

[1] 発明の概要

本発明者らは、前記問題点を解決するため種々検討した結果、両性イオンを有する樹脂を用いることにより優れた整髪用(毛髪固着用)樹脂組成物が得られることを見出して本発明に到達した。

すなわち本発明の整髪用樹脂組成物は、下記の一般式I又はIIを有する重合性ビニル単量体20～60重量%、下記の一般式IIIを有する重合性ビニル単量体30～70重量%、および他の重合性ビニル単量体0～50重量%を親水性溶媒中で共重合させ、そしてハロゲン酢酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩で変性さ

(4)

提供される。すなわち本組成物は水又は親水性有機溶剤に可溶であり、またこれらの溶剤を用いて得られる溶液は一般の噴射剤に対して良好な溶解性を示す。更に本発明における樹脂は洗髪剤により容易に洗浄除去することができる。

また本発明による整髪用樹脂組成物は、以上のような一般的特長の外に下記のような特長を有する。

- (1) 髪に対する親和性が強く、フィルムに柔軟性があるにもかかわらず整髪効果がすぐれ、フレーリング現象を起こさない。
- (2) 高温多湿下においてもプロツキング感がない。
- (3) フィルムに吸湿性があるにもかかわらず高温多湿下での整髪効果にすぐれている。また、この吸湿効果により髪に対しての帯電防止効果を生じ、ゴミ等の付着が起りにくく。
- (4) いかなる荷電の物質の添加によつてもシワ現象を起こさない。洗髪時のアニオン系又はカチオン系活性剤によつても固化しない。

(5)

-210-

(6)

(5) 毒性や皮膚刺激性が非常に低い。
 (6) 風合がよく、非常に自然な感じがする。

【四】発明の具体的説明

1. 単量体

一般式Ⅰを有する単量体としては、たとえばジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジメチルエチルメタクリアミドなどがあげられ、一般式Ⅱを有する単量体としては、たとえば4-ビニル-ビリジンなどがあげられ、全単量体に対して20～60重量%の割合で用いられる。これらの単量体の使用量が20重量%未満の場合は得られる共重合体のフィルムは水に難溶で、洗髪の際洗浄が困難となる。一方60重量%を超えると吸湿性が大となり、得られる共重合体のフィルムはプロトキシング感を呈するようになり、整髪力も劣り噴射剤に対する溶解性も減少する。

一般式Ⅲを有する単量体としては、たとえ

(7)

たとえばアクリロニトリル、ダイアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、ステレン、クロルステレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールもしくはポリブロビレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、*N*-ビニルビロリドンなどがあげられ、0～50重量%の割合で用いられる。またクロルステレン等を添加することにより、噴射剤に対する溶解性の改良を行なうことができる。すなわちこれらの単量体は共重合体の総合的バランスをとるために必要に応じて用いられる。

上記各単量体はそれぞれ2種以上併用することもできる。

2. 重合

前記各単量体は親水性溶媒中で共重合されるわけであるが、この溶媒としては、たとえ1～4個の炭素原子を有する脂肪族アルコールもしくはこれらの混合物、含水アルコー

ル加入

特開昭51-9732(3)

ルステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリルメタアクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどがあげられ、全単量体に対して30～70重量%の割合で用いられる。この単量体の使用量が30重量%未満の場合は、得られる共重合体の噴射剤に対する溶解性が不充分となる。また共重合体の吸湿性が増大してフィルムがプロトキシング感を呈するようになり、整髪力も劣つてくる。一方70重量%を超えると共重合体フィルムの水に対する溶解性が減少して洗髪の際フィルムが髪より容易に離脱しない問題が生じる虞がある。

必要に応じて、得られるフィルムに適度の柔軟性及び適度の硬度を与えるため、他の重合性ビニル単量体を共重合体組成に加えることが可能である。

この、他の重合性ビニル単量体としては、

(8)

たとえば95%エチルアルコールなどが用いられる。

重合は通常の溶液重合法、たとえば各単量体を前記溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、窒素気流下に加熱攪拌して重合を行なう。重合開始剤としては、たとえば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が好ましい。

3. 变性

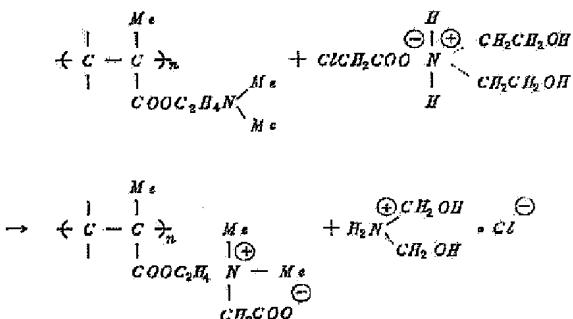
前記により得られる共重合体溶液に、ハロゲン化酢酸塩を添加し、常法により攪拌下に変性、すなわち弱性化反応を行なう。弱性化剤のハロゲン化酢酸塩としては、たとえばモノクロル酢酸を塩基たとえばアンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、モノ-、ジ-又はトリエタノールアミン、モノ-、ジ-又はトリプロパンノールアミン、アミノメチルプロパンノール、アミノエチルプロパンノール、アミノメチルプロパンジオ

(9)

-211-

(10)

ール、ベンジルアミン、モルホリン、ラウリルアミン、シクロアルキルアミン等の単独又は組合せを用いて中和して得られる塩であり、両性化剤としては、他にプロパンサルトン等を併用してもよい。両性化剤の使用量は理論必要量、すなわち一般式Ⅰ又はⅡを有する単結合に対して等モル、の70～130%好ましくは95～105%の範囲で用いられる。両性化反応の一例を示せば次のとおりである。



4. 使用形態

本発明の樹脂組成物は整髪剤としてそのまま用いることもできるが、特に 1 ~ 4 個の炭

(11)

エタノール 37~34
餌出剤(PEG系化合物) 約1
香料等 若干

また本発明における両性イオン系樹脂はヒマシ油、ヒマシ油誘導体、高級脂肪族アルコール等に良好な相互溶解性を有しているので、ヘアーローション等の整髪料の成分とし0.2～3.0%用いられる。

实施例 1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素置換ガラス管および攪拌装置を取付けた5つロフラスコにジメチルアミノエチルメタクリレート90部、ブチルメタクリレート70部、ラウリルメタクリレート40部、およびエチルアルコール200部を入れ、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル1.2部を加え、窒素置換下80°Cで還流加熱して4時間重合を行なつた。

次にモノクロル酢酸 54 部をエタノール
110部に溶かした溶液にシクロヘキシルア

特開昭51-9732(4)

素原子を有する脂肪族アルコール、ジオキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の水溶性溶剤に溶解し、噴射剤と共に容器内に加圧封入してエアゾール化粧剤として用いるのが好ましい。噴射剤としては通常のもの、たとえばフレオン、ブタンガス、ハロゲン化炭化水素、石油系液化ガス等が用いられる。その他添加剤としては、樹脂が両性イオン系であることから、いかなる荷電の物質を添加してもよく、たとえば高級脂肪酸の高級アルコールエステル、グリセリン、ポリエチレングリコール等の可塑剤、適宜の香料、艶出し剤、着色剤、毛髪栄養剤等の添加により、添加物の変質又は樹脂自体の変質が生じない。一般的ヘアースプレー組成の一例を示せば下記のとおりである。

	重量%
噴射剤(フロン)	約60
樹脂	2~10

(12)

ミン56部を加え、モノクロル酢酸を中和後、この液を滴下ロートにてフラスコに滴下した。さらに窒素気流下にて4時間80°Cに保つて酸性化反応を行なわせ樹脂含有率50%の高粘稠溶液を得た。

こうして得られた溶液 6 部にエチルアルコール 90 部を加えて溶解し、これにトリクロロフルオロメタン 120 部を加え、密閉容器に充填してヘアーランカーとした。

このヘアーラッカーボ髪に噴霧使用した場合、高温多湿下でもプロッキングはなく、良好な整髪効果を示した。またブラッシングによるフレーキング現象は見られなかつた。

寒施例 2

実施例1と同様な方法により、ジメチルアミノエチルメタクリレート80部、エチルアクリレート40部、ブチルメタクリレート50部、およびクロルスチレン30部を用いて常法により過酸化ベンゾイル1.2部を加え、

(13)

—212—

(14)

て重合を行ない、次いでモノクロル酢酸48部を2-アミノ-2-メチル-1-ブロバノール45部にて中和した塩で両性化を行なつた。

こうして得られた溶液を実施例1と同様にヘアーラッカーとして噴霧テストを行なつた結果、高温多湿下でもプロッキング現象はなく、良好なカールリテンション力を示した。

またブラッキングによるフレーキング現象は見られなかつた。さらにこのヘアーラッカーの特徴としてはフィルムが非常に吹く、髪に自然の風合を与えてセットできることであつた。

実施例3

実施例1と同様によりジメチルアミノエチルメタクリレート70部、エチルアクリレート50部、ブチルメタアクリレート80部を用いて常法により α , α' -アゾビスイソブチロニトリル1.2部を加えて重合を行なつた。

(15)

α' 學加入
 α 學加入
混下によりジメチルアミノエチルメタクリレート70部、エチルアクリレート50部、ブチルメタアクリレート80部を用いて常法により α , α' -アゾビスイソブチロニトリル1.2部を加えて重合を行なつた。

これにモノクロル酢酸24部をジエタノールアミン11.6部で中和した塩とブロバンサルトン15.3部との混合液をエタノール41部に溶かし、この溶液を滴下ロートにてフラスコに滴下した。さらに窒素気流下にて4時間80°Cに保ち、両性化反応を行なわせて樹脂含量50%の高粘稠液を得た。

これを実施例3と同様な方法でスプレー カンに詰めて髪に噴霧使用した場合、高温多湿下でもプロッキング感はなく、良好なセット効果を示した。またブラッキングによるフレーキング現象はみられなかつた。

上記両性化反応で得られた50%溶液2部を水70部およびエチルアルコール30部の混合溶媒に溶解し、さらにポリブロビレングリコール0.1部を加え、この溶液を毛髪に塗り整髪した。セットされた毛髪は高温多

特開昭51-9732(6)
い、モノクロル酢酸42.2部を水酸化リチウム10.7部にて中和した塩で両性化反応を行なつた。

こうして得られた50%溶液10部をエチルアルコール100部に溶解させ、トリクロロモノフルオロメタンおよびジクロロジフルオロメタンの等量混合物150部を噴霧剤として加え、スプレー カンに詰めて髪に噴霧使用した。この場合、高温多湿時においてもプロッキング感はなく、セット力も強力であつた。ブラッキングによるフレーキング現象は皆無であつた。

実施例4

実施例1と同様なフラスコにジメチルアミノエチルメタクリレート40部、エチルアクリレート40部、メチルメタクリレート70部、酢酸ビニル40部、およびエチルアルコール130部を入れ、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル1.2部を加え、窒素気流下80°Cで2時間重合を行なつた。さらに α ,

(16)

α' 學加入
 α 學加入
混下によりジメチルアミノエチルメタクリレート40部、メチルメタクリレート70部、酢酸ビニル40部、エチルアルコール130部を入れ、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル1.2部を加え、窒素気流下80°Cで2時間重合を行なつた。さらに α ,

実施例5

実施例4と同様な方法によりジエチルアミノエチルメタクリレート140部、ラウリルアクリレート20部およびステアリルメタクリレート40部を用いて常法により α , α' -アゾビスイソブチロニトリル12部を加え重合させ、モノクロル酢酸84部をベンジルアミン95部で中和した塩を加えて両性化反応を行ない50%溶液を得た。

実施例3と同様な方法で髪に噴霧使用した場合、高温多湿時においてもプロッキング感はなく、良好なセット力を示した。またブラッキングによるフレーキング現象は全くなかつた。

実施例6

実施例1と同様な方法により、4-ビニルビリジン40部、ブチルメタクリレート50部、2-エチルヘキシルアクリレート10部、

およびエチルアルコール 100部に、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル 1.2部を加え、常法により重合を行なつた。次にモノクロル酢酸 36部を 2-アミノ-2-メチル-1-プロパンール 34.5部で中和した塩を加え両性化反応を行なつた。

こうして得られた樹脂分 50% 溶液 10部を 90部のエチルアルコールに溶解させ、これにトリクロロモノフルオロメタン 150部を噴射剤として加えて髪に噴射した場合、高温多湿下においてもブロッキング感はなく、セット力も強力であつた。また多量に噴射した場合でもフレーリング現象は皆無であつた。

なお、上記実施例 1～6において得られた共重合体は、次の性質を有するものである。

表中粘度は樹脂 50% を含有するエタノール溶液を、25°C にて BB 型粘度計を用いて測定し、重合率はガスクロマトグラフィーで

(19)

添附書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 一寸図面	1通
(3) 委任状	1通
(4) 出願審査請求書	1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者

ヨブ カイテ シトウカウチヨウ
三重県四日市市東邦町 1番地
ミツビシニカ
三菱油化株式会社技術開発研究所内
ナラザキ ハヅシ
奈良崎 幹 三

代理人 (郵便番号 100)
東京都千代田区丸の内三丁目 2番 3号

3202弁理士 佐藤 勇吉
同 所
6707 同 小野寺 捷洋
同 所
同 所

特開昭51-9732(6)

測定し、そして pH は樹脂 50% を含有するエタノール溶液を水で希釈し、10% 樹脂液として測定した。

実施例	粘度 (cps)	重合率 (%)	pH
1	87,000	99.9	7.3
2	65,000	99.7	7.5
3	73,000	99.9	7.2
4	48,000	99.8	7.6
5	71,000	99.8	7.2
6	61,000	99.9	7.4

実施例 7

ジエチルアミノエチルメタクリレートの代わりに *N*, *N*-ジメチルメタクリルアミドを用いる以外は、実施例 5 と同様にして 50% 樹脂溶液を得た。

実施例 3 と同様な方法で髪に噴霧使用した場合、高温多湿下においてもブロッキング感のない良好なセット力を示した。またプラッシングによるフレーリング現象は全くなかつた。

(20)